

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第324482号

出 願 人

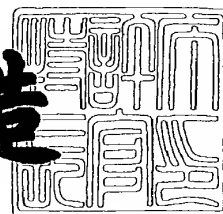
Applicant (s):

株式会社日本スペリア社

2000年 9月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3075535

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-NIH0-023

【提出日】 平成10年10月28日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H05K 3/34

【発明の名称】 無鉛はんだ合金

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市江坂町1丁目16番15号 株式会社日本
 スペリア社内

 【氏名】 西村 哲郎

【特許出願人】

 【識別番号】 592025786

 【氏名又は名称】 株式会社日本スペリア社

【代理人】

 【識別番号】 100095647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 濱田 俊明

 【連絡先】 06-934-3311

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成10年特許願第100141号

 【出願日】 平成10年 3月26日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 056166

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無鉛はんだ合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Cu 0.1～2重量%、Ni 0.002～1重量%、残部Snからなることを特徴とする無鉛はんだ合金。

【請求項2】

好ましくはCuが0.3～0.7重量%の範囲である請求項1記載の無鉛はんだ合金。

【請求項3】

好ましくはNiが0.05～0.3重量%の範囲である請求項1または2記載の無鉛はんだ合金。

【請求項4】

CuとNiの合計が1重量%以下であり、かつCuの添加量がNiの添加量よりも多い請求項1～3の何れか記載の無鉛はんだ合金。

【請求項5】

Sn-Niの母合金を予め設け、Sn-Cuの溶解はんだ中に前記母合金を混合して均一に拡散して得た請求項1～4の何れか記載の無鉛はんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な無鉛はんだ合金の組成に関するものである。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

従来からはんだ合金において鉛は流動性およびヌレ特性の良さから、重要な金属であるとされていた。しかし、最近では、はんだ付けを行なう作業環境、はんだ付けされた物品を使うときの使用環境、およびはんだを廃棄するときの地球環境などを考慮すると、毒性の強い重金属である鉛の使用を回避するのが好ましいという観点から、はんだにおいて鉛合金を避ける傾向が強くなっている。

【0003】

ところで、いわゆる鉛フリーのはんだ合金を組成する場合であっても、合金自体が相手の接合物に対してヌレ性を有していることが不可欠であるから、このような性質を有する錫は合金母材としては不可欠である。従って、鉛フリーのはんだ合金としては、錫の特性を十分に活かし、かつ従来の錫鉛共晶はんだに劣らない強度や柔軟性を発揮させることができる添加金属をどの範囲で特定するかということが非常に重要になる。

【0004】

そこで、本発明では鉛フリーでかつ錫を基材としたはんだ合金を開発し、従来の錫鉛共晶はんだにも劣ることがなく、強度が高く安定したはんだ継手を構成することができるはんだ合金を開示することを目的としたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記目的を達成するためのはんだ合金として、Cu 0.1～2重量%、好ましくはCu 0.3～0.7重量%に、Ni 0.002～1重量%、好ましくはNi 0.05～0.3重量%、残部Snの3元はんだを構成した。この成分中、錫は融点が232℃であり、接合母材に対するヌレを得るために必須の金属である。ところが、錫のみでは鉛はんだのように比重の大きい鉛を含まないので、融けているときの流動性が良すぎるために、軽くふわふわした状態で、はんだ付けに適した流動性を得ることができない。また、結晶組織が柔らかく機械的強度が十分に得られない。従って、銅を加えて合金自体を固溶強化する。銅を錫に0.7%加えると、融点が錫単独よりも5℃低い227℃の共晶合金となる。また、はんだ付け中にリード線などで通常用いられる母材である銅の表面から銅が溶出するという銅食われを抑制する機能も果たす。ちなみに、錫鉛共晶はんだにおける銅のくわれ速度と比較すると、上記銅を添加した場合には約半分程度の速度に抑制される。また、銅くわれを抑制することは、はんだ付け界面における銅濃度差を小さくして、脆い化合物層の成長を遅らせる機能も果たすことになる。

【0006】

また、銅の添加ははんだの急激な成分変化を防止する機能も発揮する。

【0007】

銅の添加量としては、0.7重量%が最適であり、これ以上の添加によればはんだ合金の融点が再び上昇する。融点が上昇するとはんだ付け温度も上げなければならないので、電子部品には好ましくはない。しかし、一般的なはんだ付け温度の上限を考慮すると、300℃程度になることもある。そして、液相温度が300℃の場合には銅の添加量は約2重量%である。そこで、最適値と限界値を上述した通りに設定した。

【0008】

本発明において重要な添加金属としては、錫を主としてこれに少量の銅を加えるだけでなく、ニッケルを0.002~1重量%、好ましくはNi 0.05~0.3重量%添加したことである。ニッケルは錫と銅が反応してできるCu₆Sn₅あるいはCu₃Snのような金属間化合物の発生を抑制し、或いは発生した化合物を溶解する作用を行う。このような金属間化合物は針状結晶を生成することとなり、これがはんだ付け作業時にはんだパターン間に残留すると、導体同士をショートさせるマイクロブリッジとなるおそれがある。そこでこれを回避するためにニッケルを添加したが、銅とニッケルは互いにあらゆる割合で溶け合う全固溶の関係にあるため、Sn-Cu金属間化合物が発生するよりも互いに溶け合う状態が優先される。本発明では、錫に銅を加えることによってはんだ接合材としての特性を期待するものであるから、Sn-Cu金属間化合物が形成されることは好ましくないものといえることができる。そこで、銅と全固溶の関係にあるニッケルを採用し、銅の錫に対する反応を阻止する作用を行わしめるものである。

【0009】

ただし、錫に融点の高いニッケルを添加すると液相温度が上昇する。従って、通常のはんだ付けの許容温度を考慮して添加量の上限を1重量%と規定した。また、複数サンプルを用いた実験によるとニッケルの添加量が銅の添加量に対して10分の1程度でも効果が十分確認できるので、下限は0.002重量%に規定した。ただし、銅もニッケルも添加量の増加によって液相温度が上昇するため、両者の添加量の合計も重要になる。そこで、両者の合計が1重量%を超えない範

囲で用いることとする。また、ニッケルは銅の働きを補助し、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 金属間化合物の発生を抑制することを目的とするものであるから、銅の添加量よりも多い必要はない。従って、ニッケルは銅の添加量を超えない範囲で設定する。

【0010】

また、本発明では $\text{Sn}-\text{Ni}$ の母合金を予め設け、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ の溶解はんだ中に前記母合金を混合して均一に拡散して無鉛はんだ合金を得るという手段も用いた。上述したように、ニッケルは融点が高いので、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 中に純ニッケルを投入した場合には溶解しにくいというのに均一に拡散させることが困難である。そこで、本発明の合金を調整する際には、予め錫にニッケルが十分に混ざり合うように比較的高温で溶解して母合金を作製し、この母合金を溶解した $\text{Sn}-\text{Cu}$ 浴中に投入する。このようにすると比較的低温でニッケルが錫中に拡散して本発明の無鉛はんだ合金を得ることができる。

【0011】

上述したように予め $\text{Sn}-\text{Ni}$ 母合金を作ることは、他の不可避不純物、特に鉄の好ましくない混入を避けることにもつながっている。一般にはんだ合金の製造段階でははんだを製造するためのるつぼには鑄鉄が用いられていることが多いが、発明者は本発明はんだ合金に対する鉄の混入は好ましくないことを実験により確認している。ニッケルを単独でペレット状や粒子状で $\text{Sn}-\text{Cu}$ 中に投入すれば均一に拡散させるためには相当高温にしなければならないが、高温にすればするほど、また時間を長く掛ければ掛けるほど、るつぼの素材である鉄が溶け出してはんだ合金中に溶解する。この状態で通常のはんだ付けを行ったところ、はんだ槽には大量のドロスが出現し、継手でも多くの針状結晶が析出した。これは、先に Fe が Ni と反応して Ni が Cu と Sn の反応を阻止する作用ができないばかりか、 Fe が Sn と反応し、 $\text{Sn}-\text{Fe}$ の化合物も発生し始めることによる。そして、 $\text{Sn}-\text{Fe}$ 化合物は酸化性の強い化合物となるので、ドロスの発生や針状結晶の生成につながることになる。このように、少なくとも $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{Ni}$ 合金中に Fe が混入することは好ましくない。そして、これははんだ合金中に鉄を積極的に添加した場合でも同じ現象を生じることになる。従って、本発明では鉄の混入を忌避する必要がある。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成を有するはんだ合金の物性を表に示す。サンプル組成は、発明者が本発明の無鉛はんだ合金の最適配分の1つであると考え、Cu 0.6重量%、Ni 0.1重量%、残部Snの合金を調整して用いた。

【0013】

(溶融温度) 液相温度約227℃、固相温度約227℃である。試験方法は示差熱分析器で昇温速度20℃/分で行った。

(比重) 比重測定器によって約7.4を示した。

【0014】

(室温25℃雰囲気における引張試験) 破断強度が3.3Kgf/mm²、伸びが約48%であった。なお、従来のSn-Pb共晶はんだ合金は、ほぼ同じ条件で測定した強度は約4~5Kgf/mm²であり、これと比較すると強度は低い数値を示した。しかし、本発明のはんだ合金の用途は主に、はんだ継手で接合する目的物としては比較的軽量の範疇である電子部品をプリント基板に実装することを想定しているものであり、この用途に用いる限りにおいては強度的にも満足できる範囲である。

(広がり試験) JIS Z3197規格で測定したところ、240℃においては77.6%、260℃においては81.6%、280℃においては83.0%を示した。従来の錫鉛共晶はんだと比較すると広がり率は低い、使用において問題となる数値ではなかった。

(ヌレ性試験) 7×20×0.3mmの銅板を2%の希塩酸で酸洗いしたものを、用い、浸漬速度15mm/秒、浸漬深さ4mm、浸漬時間5秒の条件下において行い、ヌレ性試験装置によって測定した。使用したフラックスはRAタイプである。結果としては、0クロス時間と最大ヌレ力をそれぞれ測定したところ、240℃では1.51秒、0.27N/m、250℃では0.93秒、0.33N/m、260℃では0.58秒、0.33N/m、270℃では0.43秒、0.33N/mであった。この結果から、共晶はんだと比較すると融点が高いためヌレ始めが遅くはなるが、温度の上昇につれてヌレ速度が速くなっていることが

分かる。実際にははんだ付け対象物は小さく熱容量が低いので、ヌレの遅れはそれほど問題にはならない。

【0015】

(接合強度試験) QFPリードピール試験によって、約0.9Kgf/ピンの強度を得た。ところが、破断部分を目視したところ、すべての基板と銅箔ランド間で起こっていたため、はんだ継手部は十分な強度を保っていることが確認できた。

(電気抵抗試験) 直径0.8mmの線はんだ1メートルを4端子測定法によって測定したところ、 $0.13\mu\Omega$ の抵抗値を得た。合金組成上、錫に他の成分が全て溶け込んでいる単純結晶であるため、抵抗値は錫の値に近かった。低い抵抗値であれば、電気の伝播速度が上がるため、高周波特性が向上し、音響特性も変化する。ちなみに、同様に測定した錫鉛共晶はんだの電気抵抗は $0.17\mu\Omega$ であり、錫銀銅はんだでは $0.15\mu\Omega$ であった。

【0016】

(クリープ強度試験) 片面紙フェノール基板に設けたランド径3mm、穴径1mmに0.8mm角の錫メッキ真鍮ピンをフローはんだ付けした。次に、重量1kgのおもりをステンレス線でぶら下げ、それぞれを恒温槽に吊るしてピンが抜け落ちるまでの時間を計測した。その結果、恒温槽の温度145℃では300時間を経過しても落下しなかった。又、180℃でも300時間を経過してもまだ落下しなかった。ちなみに錫鉛はんだでは数時間から数分間程度で落下する。この結果から、共晶はんだの挙動とは全く異なって、引張り強度が低くてもクリープしにくいと共に高温雰囲気下での信頼性が特に保証されることが判明した。

(ヒートショック試験) -40/80℃で各1時間のヒートショックを与えたところ、1000サイクル以上の耐久性を確認した。従来の錫鉛共晶はんだでは500~600サイクルの耐久性であった。

(マイグレーション試験) JIS規格で規定されている2型櫛形試験片にRMAフラックスでディップはんだを行った。フラックスの残滓を洗浄し、リード線を端子に取り付けて抵抗値を測定して、これを初期値とし、恒温恒湿器に投入した後、それぞれに規定の直流電圧を印加して所定の時間単位で抵抗値を測定し、

試験片を20倍のルーペで観察した。温度40℃、湿度95%でDC100Vを印加した場合も、温度85℃、湿度85%でDC50Vを印加した場合も、共に経時的な異常は見られなかった。これは従来の共晶はんだと異なった挙動がなかったことを意味する。

【0017】

(食われ試験) 260±2℃で溶解しているはんだ槽中にRAタイプのフラックスを付けた直径0.18mmの銅線を浸漬し、槽中で揺らしながら線材が食われてなくなるまでの時間をストップウオッチで計測した。その結果、本実施形態のはんだでは約2分で食われたが、他の共晶はんだでは約1分で食われてしまった。これは本実施形態では適量の銅が添加されていることに起因するものと推測される。即ち、錫の含有量が多いにもかかわらず、銅の溶解速度は比較的遅いことで、当初から添加されている銅が食われを抑制したことが原因である。また、はんだの融点が共晶はんだと比較して約40℃も高いことが溶解速度を遅くしている一因であるとも推測される。

【0018】

【発明の効果】

本発明の無鉛はんだは、従来の錫鉛共晶はんだと比較すると融点が高くなるためにヌレ開始は遅れるものの、ヌレ始めると各種の表面処理に適応して界面の合金層を急速かつ確実に形成することができる。また、成分中にヌレを阻害する添加物が存在しないために、母材に対するしみ込みが優先され、平面方向への広がり抑制することになる。さらに、クリープ強度が非常に強く、大型重量部品や発熱性部品の取り付けにも十分適合することが可能である。しかも、従来のはんだ合金では根本的な問題とされていた銅食われが減少するので、リード線の耐久性が飛躍的に向上することになる。

【0019】

さらに、その物性から電気特性、熱伝導性が高いので、電子部品的高速動作性や放熱性に優れており、音響特性も向上させることができる。

【0020】

また、組成中にビスマスや亜鉛、インジウムを含んでいないため、混入してく

る鉛を含んだメッキ層や金メッキ層、またはSn-Agはんだ、Sn-BiはんだあるいはSn-Cuはんだなどの他の無鉛メッキなどに対しても異常な反応を引き起こすことがない。これは、従来の錫鉛はんだから本発明品への切り換え時におけるはんだ槽の継続利用や鉛対応リード線などに対しても異常なく適合できることをも意味するものである。

【0021】

さらにまた、Sn-Niの母合金を予め設け、Sn-Cuの溶解はんだ中に前記母合金を混合して均一に拡散して得る手段を採用した場合には、ニッケルをはんだ中に均一に拡散する際の溶解温度をニッケル単独で投入するよりも低く設定することができるので、るつぼなどから不要な金属が溶出してはんだ中に溶け込む問題を回避することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】従来の錫鉛共晶はんだにも劣ることがなく、強度が高く安定したはんだ継手を構成することができるはんだ合金を開示する。

【解決手段】Cu 0.1～2重量%、Ni 0.002～1重量%、残部Snからなる無鉛はんだ合金である。好ましくはCuが0.3～0.7重量%の範囲である。好ましくはNiが0.05～0.3重量%の範囲である。また、CuとNiの合計が1重量%以下であり、かつCuの添加量がNiの添加量よりも多い範囲に設定する。Sn-Niの母合金を予め設け、Sn-Cuの溶解はんだ中に前記母合金を混合して均一に拡散して得ることもある。

【選択図】 なし

特平 10-324482

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

592025786

【住所又は居所】

大阪府吹田市江坂町1丁目16番15号

【氏名又は名称】

株式会社日本スペリア社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095647

【住所又は居所】

大阪市城東区成育5丁目23番2-212号 濱田

特許事務所

【氏名又は名称】

濱田 俊明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592025786]

1. 変更年月日 1992年12月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府吹田市江坂町1丁目16番15号
氏 名 株式会社日本スペリア社